

Az etanol gőzreformálása Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon

Ph.D. értekezés tézisei

Dömök Márta

Témavezető:

Dr. Erdőhelyi András
Tanszékvezető egyetemi tanár

Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Szeged

2008.

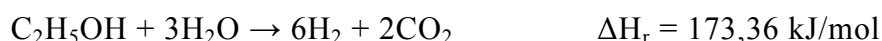
Előzmények és célkitűzések

A hidrogén manapság a legígéretesebbnek tartott energiahordozók egyike, nemcsak azért, mert elégetésével nem termelődik semmilyen, környezetünkre káros anyag, hanem mert a többi ismert energiahordozóhoz képest a legnagyobb a tömegegységre vonatkoztatott energiatartalma (120,7 kJ/g). A hidrogénalapú energiahordozóra való áttérés előtt azonban elengedhetetlen a hidrogén előállításából, szállításából, tárolásából és felhasználásból adódó nehézségek, problémák megoldása.

Környezetünkben a hidrogént csak kötött formában, vízben vagy szerves anyagokban találjuk meg. Előállítására számos kémiai és biotechnológiai módszer ismert. A növényi eredetű hidrogén előállításának egyik módja a biomassza fermentációja, amely során bioetanol keletkezik, és ennek elégetése, valamint pirolízise során kinyerhető a kívánt energiahordozó. A világ nagy figyelmet fordít napjainkban a biomassza alapú energiatermelésre, ami mind a lassan fogyó fosszilis tüzelőanyagokat helyettesíti, mind a környezeti problémák enyhítésére megoldást nyújthat.

A biomasszából fermentációval előállítható bioetanol magas hidrogéntartalmából adódóan felmerül annak lehetősége, hogy a biomassza alapú hidrogénelőállítás alapanyagává váljon. Ennek létjogosultságát több érveléssel is alátámaszthatjuk. Egyrészt a biomassza eredetű etanol megújuló energiaforrásnak tekinthető, mely nagy mennyiségben áll rendelkezésünkre, másrészt szállítása, tárolása nem okoz különösebb gondot, ráadásul biológiai úton lebontható és nem mérgező hatású. Arról sem szabad elfeledkeznünk, hogy a több módon is megvalósítható bontása során (elégetés, katalitikus átalakítás) a keletkező szén-dioxid nem növeli tovább a légkör szén-dioxid koncentrációját, mivel a növényi eredetű etanolban lévő szén a légkörből fotoszintézis útján kötődött meg. Napjainkban tehát a kutatók egyre nagyobb figyelmet fordítanak a hidrogén bioetanolból történő előállítására.

Az etanol gőzreformálását a következő reakcióegyenlettel írhatjuk le:



Ez a folyamat csak katalitikus úton valósítható meg, amelyben az előzetes vizsgálatok szerint az oxidhordozós fém katalizátorok igen hatásosnak mutatkoztak. A katalizátor aktív komponensét képező fémeket akár a nemesfémek köréből is választhatjuk, mivel azok igen hatékonyak bizonyultak a katalitikus hidrogénezési

eljárásokban. Széleskörű használatuknak határt szab az árak, ugyanis igen költségessé tesznek egy-egy folyamatot. Az ipar ezért szívesebben használ más fémeket (Cu, Ni, Fe, stb.) e célra, még ha azok esetenként kisebb hatékonyságúak is. Hordozóként leggyakrabban fémoxidokat alkalmaznak, amelyek mellett, hogy biztosítják a fém nagy felületen való eloszlását, a katalitikus folyamat irányát és sebességét is befolyásolják.

Munkánk kezdetén az etanol különböző hordozós fémkatalizátorokon végzett katalitikus gőzreformálásával kapcsolatos alapkutatásokba kapcsolódtunk be, melyek ez idő tájt még csak arra irányultak, hogy feltérképezzék, milyen termékek nyerhetők különböző összetételű katalizátorokon, változó reakciókörülmények között. Vizsgálatainkat az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon kezdtük, majd a kapott eredmények alapján figyelmünket a Pt/ Al_2O_3 -ra összpontosítottuk. Célunk a vizsgált minták aktivitásának meghatározásán túl nemcsak az volt, hogy felmérjük, milyen termékek képződnek a katalitikus folyamatok során, hanem az is, hogy megvizsgáljuk az etanol és a katalizátor között létrejövő kölcsönhatást, azonosítsuk az adszorpció és a reakció alatt a katalizátor felületén képződő vegyületeket, lehetőség szerint határozzuk meg a reakcióképességüket és állapítsuk meg a hidrogénképződést befolyásoló tényezőket.

Kísérleti módszerek

A katalizátorokat minden esetben impregnációs módszerrel állítottuk elő, amely során az adott fém-klorid vizes oldatával szobahőmérsékleten impregnáltuk a számított mennyiségű hordozót, úgy, hogy a katalizátor fémtartalma 1 m/m% legyen. A ZrO_2 -dal módosított 1% Pt/ Al_2O_3 katalizátorok előállításakor az Al_2O_3 és a ZrO_2 75-25, 50-50 illetve 25-75 m/m%-os keverékét impregnáltuk az előbb említett módon. A káliummal módosított 1% Pt/ Al_2O_3 előállításakor a hordozót $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és KNO_3 olyan koncentrációjú vizes oldatával itattuk át, hogy a katalizátorunk káliumtartalma 0,04, 0,2 illetve 0,4 m/m% legyen. Az így előállított mintákat kísérleteink előtt minden esetben előkezeltük (oxidáltuk és redukáltuk).

A katalitikus reakciókat áramlós rendszerű, állóágyas, kvarccsőből készült reaktorban hajtottuk végre. A tiszta etanolt, illetve az etanol és a víz 1:3 vagy 1:9 molarányú elegyét infúziós pumpával 0,3 ml/h sebességgel 60 ml/perces Ar árammal keverve juttattuk a reaktorba. A termékeket gázkromatográf segítségével analizáltuk.

A reakció folyamán a katalizátorra lerakódott szén mennyiségét hőmérséklet programozott redukcióval határoztuk meg, amelynek során a katalizátort hidrogén áramban 373 K-ról 1173 K-ig fűtöttük. A keletkező termékeket ugyancsak gázkromatográffal analizáltuk.

Az adszorbeált etanol és a katalizátor kölcsönhatása során létrejövő vegyületek azonosítását infravörös spektroszkópiás vizsgálatokkal végeztük. Előkezelés után az etanolt 300 K-en adszorbeáltattuk, majd evakuálás után felvettük mind a felület, mind a gázfázis IR spektrumát. A minta különböző hőmérsékletre történő fűtésével követtük a felületi formák stabilitását. A cella gázfázisát tömegspektróméterrel analizáltuk. A katalitikus reakció közben a felületen létrejövő felületi formákat diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiai (DRIFTS) módszerrel azonosítottuk.

A katalizátor és az etanol közötti kölcsönhatást hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD) is tanulmányoztuk. Az etanolt szobahőmérsékleten adszorbeáltattuk, majd a mintát tiszta, vagy 3% vizet tartalmazó hélium áramban szobahőmérsékletről 900 K-ig fűtöttük, és a deszorbeálódó termékeket tömegspektróméterrel analizáltuk.

Új tudományos eredmények

1. A katalizátor és az etanol kölcsönhatásának vizsgálata IR spektroszkópiás és TPD módszerekkel:
 - 1.1. Az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően a hordozós nemesfém katalizátorokon molekulárisan kötött etanolt és etoxi csoportokat mutattunk ki. Emellett az etanolnak olyan formáját is azonosítottuk, amely a hordozó oxid felületi OH csoportjához hidrogénhidrkötéssel kapcsolódott. E formák stabilitása eredményeink szerint a hőmérséklet növelésével csökkent.
 - 1.2. A molekulárisan adszorbeált etanol valamint az etoxi csoportok mellett a felületi reakciók során az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően kis mennyiségű adszorbeált szén-monoxid keletkezett. Megállapítottuk, hogy a CO_a képződését nagymértékben befolyásolta a fém anyagi minősége. A CO_a sávok intenzitása általában 473 K-ig nőtt, azonban e hőmérséklet felett csökkent, mert a

CO nagyobb mértékben deszorbeálódott illetve egyre kisebb volt azoknak a formáknak a felületi koncentrációja, amelyekből a szén-monoxid képződött.

- 1.3. Eredményeink szerint a CO_a mellett 373 K felett acetát csoportok is képződtek. Felületi koncentrációjuk minden esetben 573 K-en volt a legnagyobb a nemesfém fajtájától függetlenül. Megállapítottuk, hogy a felületi acetát csoportok túlnyomórészt a hordozón helyezkednek el, míg a szén-monoxid adszorpciójának centruma a fémen található.
- 1.4. A tiszta Al_2O_3 -ra adszorbeáltatott etanol TPD-je során a termékek 600 K-ig egyetlen lépésben deszorbeálódtak. A hordozós nemesfémeken az előbbin túl 650 K felett egy második deszorpciós állapotot is észleltünk. 600 K alatt az Al_2O_3 és az Al_2O_3 hordozós nemesfémek esetében is azonos termékeket mutattunk ki, azonban míg a hordozón főként etilén képződött, addig a hordozós nemesfémeknél ezt a terméket csak nyomokban detektáltuk.
- 1.5. Megállapítottuk, hogy az Al_2O_3 hordozós nemesfémekről a 650 K felett deszorbeálódó metán és szén-dioxid az acetát csoportok bomlásának termékei. Eredményeink szerint e csoportok az Al_2O_3 hordozós nemesfémek közül $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ felületén voltak a legstabilisabbak.
- 1.6. A kálium jelenléte az alacsony hőmérsékletű deszorpciós szakasz termékeloszlásában nem idézett elő jelentősebb változást, ám az acetát csoportok stabilitását csökkentette.

2. A katalitikus vizsgálatok eredményei:

- 2.1. Az etanol bontásakor a hordozós nemesfémeken szinte csak etilén képződését tapasztaltuk. Az etanol és a víz különböző molarányú reakciójában a hidrogén és a szén-dioxid szelektivitása időben csökkent, miközben az etiléné fokozatosan nőtt. Eredményeink szerint a termékek szelektivitásában bekövetkező legnagyobb mértékű változás a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében következett be. Az adszorbeált etanol IR spektrumai, a TPD vizsgálatok és a katalitikus reakciók eredményei alapján megállapítottuk, hogy a termékeloszlás nagymértékű időbeni változását az acetát csoportok mérgező hatása okozza.
- 2.2. A $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on végzett kísérletek eredményeivel igazoltuk azt, hogy ha a katalizátor felületére időegység alatt kevesebb széntartalmú anyagot táplálunk, akkor csökkentjük a reakció során képződő felületi széntartalmú anyag, ezen belül az acetátok mennyiségét.

- 2.3. A különböző platinatartalmú katalizátorokon végzett kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy az ugyanolyan körülmények között végrehajtott reakciók során hasonló mennyiségű acetát csoport képződik, ám a nagyobb fémtartalmú minták esetében a felületi fémcentrumok megnövelt száma miatt jóval kisebb mértékben mérgezik a katalizátort.
- 2.4. A reakció hőmérsékletének 723 K-ről 823 és 923 K-re történő emelésével a kísérleti eredményeink szerint visszaszorult az etilénképződés és csökkent a hidrogén és a szén-dioxid képződésében bekövetkező változás mértéke. Megállapítottuk, hogy a magas hőmérsékleten végzett reakciók során az acetátok képződése nem kedvezményezett, illetve a felületen jelen lévő acetátok elbomlanak, ezért mérgező hatásukat nem tudják kifejteni.
- 2.5. A reakció alatt felvett DRIFTS spektrumok szerint az acetát sávok intenzitása a reakció elején időben jelentősen növekedett, míg a fémhez kötődő CO-ra jellemző elnyelés mértéke csökkent. Ez az eredmény alátámasztja az acetát csoportok inhibáló hatását.
- 2.6. A káliummal módosított Pt/Al₂O₃-on végzett kísérleteinkben magasabb szelektivitással képződött a hidrogén, a szén-dioxid és a metán is, mint tiszta Pt/Al₂O₃-on, és visszaszorult az etilén képződése. Eredményeink szerint a kálium adalék növeli az Al₂O₃-on lejátszódó reformálási reakciók sebességét és csökkenti az acetát csoportok stabilitását.
- 2.7. Az Al₂O₃+ZrO₂ vegyes oxidhordozós platina katalizátoron végzett reakciókban a ZrO₂ mennyiségének növelésével a hidrogén szelektivitása az állandó aktivitású szakaszt tekintve nőtt, az etiléné pedig ugyanilyen módon csökkent. DRIFTS mérésekkel igazoltuk azt, hogy a reakció közben a felületi acetát csoportok mennyisége a hordozó ZrO₂ tartalmával ugyancsak arányosan csökkent. Megállapítottuk, hogy az acetátok képződése a ZrO₂-ot tartalmazó katalizátorokon kevésbé kedvezményezett, illetve e mintákon gyorsan elbomlanak.

Publikációs lista

Írásos közlemények:

Impakt faktorok:

1. J. Raskó, **M. Dömök**, K. Baán, A. Erdőhelyi
FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol–water with oxide-supported platinum catalysts
Appl. Catal. A: General 299 (2006) 202
IF: 2,630
Független hivatkozások száma: 6
2. A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, **M. Dömök**, K. Baán
Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts
Catal. Today 116 (2006) 367
IF: 2,148
Független hivatkozások száma: 10
3. **M. Dömök**, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdőhelyi
Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts
Appl. Catal. B: Environmental 69 (2007) 262
IF: 3,942
Független hivatkozások száma: 4
4. **M. Dömök**, T. Kecskés, K. Baán, K. Fodor, A. Erdőhelyi:
Steam reforming of ethanol on K-doped Pt/Al₂O₃ catalysts
Proceedings of the 8th Pannonian International Symposium on Catalysis, Szeged, 2006
5. **M. Dömök**, K. Baán, T. Kecskés, A. Erdőhelyi:
Promoting mechanism of potassium in the reforming of ethanol on Pt/Al₂O₃ catalyst
Közlésre elküldve, Catal. Letters

A közlemények összesített hatástényezője (impakt faktora, IF): 8,720

Konferencia előadások, poszterek:

1. A. Erdőhelyi, J. Raskó, **M. Dömök**:
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Pt Catalysts
International Hydrogen Energy Congress & Exhibition, Istanbul, Turkey, 2005.
2. A. Erdőhelyi, J. Raskó, M. Tóth, **M. Dömök**:
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Noble Metal Catalysts
„Science and Art in Europe“ Catalysis: Nanotechnology with a Past, Berlin, Germany, 2005.
3. A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, **M. Dömök**, K. Baán:
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Noble Metal Catalysts
2nd European Hydrogen Energy Conference, Zaragoza, Spain, 2005.
4. A. Erdőhelyi, J. Raskó, M. Tóth, **M. Dömök**:
The Effect of Nano Structured Noble Metals on the Decomposition and on the Reforming of Ethanol
Cost D 15 Evaluation Meeting, Maribor, Slovenia, 2005.
5. K. Fodor, J. Raskó, **M. Dömök**, M. Tóth, T. Kecskés, A. Erdőhelyi:
The Reactivity of Surface Species Formed in the Ethanol + Water Reaction on Supported Pt Catalysts
American Chemical Society 232nd National Meeting & Exposition Advances in Hydrogen Production, San Francisco, USA, 2006.
6. **M. Dömök**, M. Tóth, T. Kecskés, K. Fodor, J. Raskó, A. Erdőhelyi:
Hydrogen Formation in the Ethanol + Water Reaction on Supported Noble Metal Catalysts
First Budapest International Hydrogen Energy Forum, Budapest, 2006.

7. **Dömök M.**, Erdőhelyi A.:

Etanol és etanol-víz reakciója Pt/Al₂O₃ katalizátoron

Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2006.

8. Erdőhelyi A., **Dömök M.**, Tóth M., Raskó J.:

Az etanol reformálása hordozós nemesfém katalizátorokon

Fizikai-kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság ülése, MTA SZAB Székház, 2006.

9. **M. Dömök**, T. Kecskés, K. Baán, K. Fodor, A. Erdőhelyi:

Steam Reforming of Ethanol on K-doped Pt/Al₂O₃ Catalysts

8th Pannonian International Symposium on Catalysis, Szeged, 2006.